UEBER EINIGE DERIVATE

DES

ISOPROPYLBENZOL'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

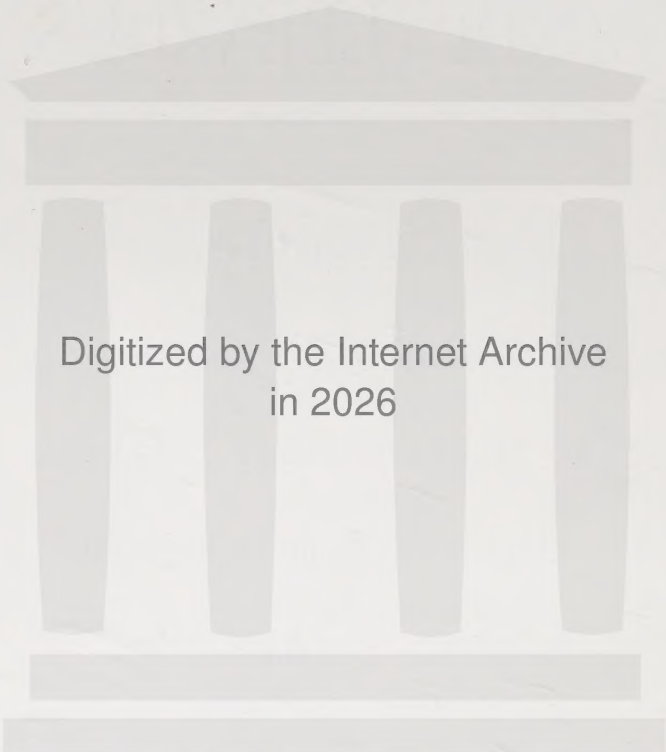
WILLY WOGE

AUS ALFELD (HANNOVER).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0204

Seinem lieben Vater

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Unter dem Namen von Cymolen begreift man die zweifach substituirten Derivate des Benzol's, welche eine Propyl (einerlei ob Normal- oder Iso-) und eine Methyl-Gruppe als Seitenketten enthalten. Von diesen sechs möglichen Isomeren ist das Paramethyl-Normalpropylbenzol, welches schlechtweg mit dem Namen „Cymol" benannt wurde, schon seit langer Zeit bekannt. Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst aus dem römischen Kümmelöl, später aus dem Terpentinöl, den verschiedenen Kampherarten, Cuminalkohol, Thymol dargestellt und zuerst im Jahre 1868 von Fittig, Schäfer und König[1]), dann von Jacobsen[2]) synthetisch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Parabromtoluol und Normalpropylbromid in absolut ätherischer Lösung erhalten. Das Paramethylisopropylbenzol ist ebenfalls von Jacobsen[3]) auf synthetischem Wege aus Parabromcymol und Jodmethyl durch Behandlung mit Natrium gewonnen worden. Von den noch fehlenden hat Herr Prof. Dr. Claus[4]) in Gemeinschaft mit Herrn Hansen das Ortho-Normalcymol dargestellt und zwar nach der Fittig'schen Methode aus reinem Orthobromtoluol und Propylbromid in absolut ätherischer Lösung durch Einwirkung von Natrium. Das Meta-Normalcymol

---

[1]) Ann. chem. Pharm. 149. pag. 334.
Berl. Berl. VII. 323.
[2]) „ „ XI. 2049.
[3]) „ „ XII. 429.
[4]) „ „ XIII. 897.

wurde von Herrn Prof. Dr. Claus[1]) und Herrn Stüsser zu derselben Zeit nach der gleichen Methode erhalten, indem sie Natrium auf die ätherische Lösung der Mischung von Metabromtoluol und Brompropyl einwirken liessen. Es war nun von grossem Interesse auch das Ortho- und Metamethylisopropylbenzol darzustellen. Da aber Fittig (Lieb. Ann. 149, 332) festgestellt hat, dass Isopropyl mittelst der Fittig'schen Methode nicht für Halogenatome einzuführen ist, war man genöthigt, umgekehrt, nach dem Vorgang Jacobsen's, in bereits den Isopropylrest enthaltendes Benzol an die Ortho- resp. Metastelle Methyl anzulagern. Das einfachste wäre demnach, Ortho- und Meta-Halogenderivate des Cumol's mit Jodmethyl zu methyliren. Allein die Gewinnung solcher Halogenderivate des Cumol's ist nach den vorliegenden Angaben von Menzel[2]) über die Bromirung von Cumol **direct** nicht leicht oder vielleicht gar nicht zu bewerkstelligen, da je nach Umständen sehr verschiedene Bromprodukte dabei erhalten werden. Wenngleich in der Kälte zwischen Brom und Cumol eine Einwirkung stattfindet, so erhält man viel unangegriffenen Kohlenwasserstoff wieder, grosse Mengen von Bromwasserstoff entweichen, und eine bedeutende Abscheidung harzartiger Körper findet statt. Bringt man einen Ueberschuss von Brom mit Cumol zusammen, so entsteht ein in Prismen krystallisirter Körper, welcher, mit weingeistigem Kali länger gekocht, Brom abgiebt. Verbrennung und Brombestimmung ergaben genau die Formel $C_9H_7Br_5$. Das Brom ist also in die Seitenkette eingetreten, wofür die leichte Zersetzbarkeit mittelst Kalilauge spricht. Bei Versuchen, Cumol in der Hitze zu bromiren, erhielt man bei Gegenwart von Wasser

---

[1]) Berl. Ber. XIII. 899.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 322.

eine gebromte Säure, die in ihrer procentischen Zusammensetzung einer zweifach gebromten Benzoësäure gleich kommt. Jacobsen[1]), welcher in 80 Grm. Cumol 10 Grm. Jod auflöste und zu der im Schnee stehenden Lösung sehr langsam 107 Grm. Brom hinzutröpfelte, erhielt ein Monobromcumol, welches mit Kaliumpermanganat zu der Parabrombenzoësäure führte.

Auch auf dem Weg der einfachen Chlorirung ist nach den Untersuchungen des Herrn Muskulus kein derartiges Ortho- oder Meta-Chlorcymol zu erwarten, da, wenn gechlorte Produkte erzielt werden, diese immer Gemische von mehrfach gechlorten Cumolen darstellen. Dem gegenüber machte mich Herr Prof. Claus schon vor 2 Jahren darauf aufmerksam, dass nach früheren Mittheilungen von Spica beim Sulfoniren des Cumol's zwei Cumolsulfonsäuren erhalten werden, von denen die eine ein Ortho- oder Meta-Derivat sein möchte und dass es eventuell zu hoffen sei, von dieser aus durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu dem entsprechenden Chlorderivat des Cumol's zu gelangen. In diesem Sinn habe ich daher zunächst die Untersuchung der Sulfonsäuren aufgenommen.

Während ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt war, wurde von Herrn Dr. Werner Kelbe (Habilitationsschrift Karlsruhe) das Meta-Isocymol als ein Bestandtheil der „Harzessenz" entdeckt und zugleich auch synthetisch nach der Fridel-Crafft'schen Aluminiumchlorid-Methode aus Isopropylbromid und Toluol dargestellt.

---

[1]) Berl. Ber. XII. 430.

Cumolsulfonsäuren.

Nachdem die beim Sulfoniren des Cumol's in der Kälte in vorwiegender Menge entstehende Cumol-α-sulfonsäure zuerst von Jacobsen[1]), später von Fittig, König und Schäffer[2]) genauer untersucht war, theilte zuerst Spica[3]) mit, dass ausser dieser Sulfonsäure noch eine zweite beim Sulfoniren des Cumol's erhalten werde, welche durch die leichtere Löslichkeit ihres Barytsalzes in Wasser, sowie durch den Wassergehalt desselben von 3—3½ Mol. Krystallwasser von der α-Sulfonsäure verschieden sei, deren Barytsalz nur 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Da keine Angaben darüber vorliegen, in welchen Mengen die das leichtlösliche Baryumsalz liefernde Säure, wir nennen sie β-Sulfonsäure, erhalten wurde, und ob unter bestimmten Umständen und bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse eventuell eine grössere Ausbeute erzielt werden kann, musste es zuvörderst als interessante Aufgabe erscheinen, nach dieser Richtung hin Untersuchungen vorzunehmen, für welche im Grossen und Ganzen die Directive in dem von Herrn Prof. Claus[4]) veröffentlichten Aufsatz über Cymolsulfonsäuren gegeben ist.

Und in der That glaube ich nun mit den nachfolgenden Untersuchungen genau erwiesen zu haben, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Wärme auf Isopropylbenzol in grösserer Menge die β-Sulfonsäure erzeugt wird, welche das leichtlösliche Baryumsalz bildet.

---

[1]) Lieb. Ann. 146, 87.
[2]) „ „ 149, 329.
[3]) Berl. Ber. XII. 2367.
[4]) „ „ XIII. 902.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Isopropyl-Benzol.

I. In der Kälte:

Zu diesem Versuch verwandte ich auf ein Molekül Isopropyl-Benzol drei Moleküle gewöhnliche englische Schwefelsäure. Es tritt alsbald beim Durcheinanderschütteln des Gemisches eine Reaktion ein, indem sich die Masse unter ziemlich starker Erwärmung rothbraun färbt. Da ich vollständig in der Kälte arbeiten wollte, war es nöthig, die bei der Reaktion sich entwickelnde Wärme zu beseitigen, und deshalb wurde bei diesen Versuchen der Kolben mit einer Kältemischung umgeben und das Eintragen der Schwefelsäure sehr allmälig ausgeführt. Durch häufiges Durchschütteln kann man die Einwirkung beschleunigen und bei sehr langsamem Eintröpfeln der Schwefelsäure mittelst eines Scheidetrichters und bei genügendem Abkühlen scheidet sich ein Krystallkuchen ab, welcher aber nach kurzer Zeit wieder von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Auch versuchte ich durch rasches Filtriren mit Asbest die krystallinische Masse von der Flüssigkeit zu entfernen; sobald aber die Flüssigkeit abgelaufen war und der Krystallkuchen mit der Luft in Berührung kam, fand ein Zerfliessen statt.

II. In der Wärme bei Wasserbad-Temperatur.

Auch bei diesem Versuch wandte ich dieselben Mengenverhältnisse an, wie bei Versuch I in der Kälte. Nachdem der Kolben mit dem Isopropylbenzol die Tem-

peratur des Wasserbades angenommen hatte, wurde durch einen Scheidetrichter tropfenweis die ebenfalls auf ungefähr 100° C. erwärmte Schwefelsäure hinzugefügt. Die Reaction verläuft in kürzerer Zeit, es tritt eine dunklere Färbung der Masse ein, aber die Ausscheidung einer festen, krystallinischen Verbindung konnte hierbei niemals wahrgenommen werden.

III. In höherer Temperatur im Oelbad bei 150° C.

In einem Kolben, welcher mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden war, wurden 50 Grm. Isopropylbenzol im Oelbad auf 150° C. erhitzt und durch den Kühler mit Vorsicht 150 Grm. Schwefelsäure zutröpfeln lassen. Die Reaction war eine sehr lebhafte und nach Verlauf von einer Viertelstunde hatte sich die Flüssigkeit vollständig schwarz gefärbt. Da bei dieser Temperatur theilweise eine Zersetzung resp. Verkohlung eingetreten war, musste auch die Ausbeute geringer sein, wie bei den ersten beiden Versuchen. Ich sah daher vollends von diesem Versuch ab und beschränkte mich nur auf die Untersuchung der bei den ersten Versuchen entstandenen Sulfonsäuren. Die auf beide Weisen erhaltenen Cumolsulfonsäuren sind dicke, ölige Flüssigkeiten, die sich in Wasser vollständig lösen. Die wässrigen Flüssigkeiten wurden unter Erwärmen mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, abfiltrirt und der Rückstand verschiedene Male mit Wasser gut ausgekocht, damit alles gebildete Salz vollkommen gelöst wird. Da bei den angewandten Verhältnissen von Isopropylbenzol und Schwefelsäure ein bedeutender Ueberschuss der letzteren, welcher nicht zur Reaction kommt, gegeben ist, so habe ich aus Sparsamkeitsrücksichten zunächst immer mit gewöhnlicher Bleiglätte den grössten Theil der Säure neutralisirt, dann das schwefelsaure Blei durch Filtrirtuch von

der Cumolsulfonsäure-Lösung getrennt und nun erst das Filtrat mit reinem kohlensaurem Baryum gesättigt. Beim Eindampfen der Barytsalzlösungen bildete sich in beiden Versuchsreihen zuerst eine blättrige, hautähnliche Abscheidung an der Oberfläche, welche das weitere Verdunsten der Flüssigkeit verhindert. Es ist daher rathsam, die Decke von Zeit zu Zeit zu zerstören, damit die Lösung ungehindert und rasch weiter eindunsten kann. Hat man die wässrige Lösung des cumolsulfonsauren Baryum's soweit eingedampft, dass sich während des Kochen's die Bildung einer Salzhaut nicht mehr geltend macht und lässt man sie dann einige Tage stehen, so setzen sich am Boden des Gefässes körnige Massen ab, welche zuweilen die Form von blumenkohlartigen Krystallnadelaggregaten erkennen lassen. Diese Krystallbildungen werden sowohl aus dem Produkt der Sulfonirung in der Kälte, wie aus dem in der Wärme erhalten, aus letzteren jedoch in grösseren Mengen. Ich glaubte anfangs in diesen Warzen schon das reine Salz der β-Sulfonsäure isolirt zu haben. Allein die Baryumbestimmungen des nicht getrockneten Salzes, wie die Krystallwasserbestimmung derselben belehrten mich, dass noch ein Gemisch der beiden Cumolsulfonsäuren vorlag. Der Krystallwassergehalt wurde bei verschiedenen Bestimmungen gefunden wie folgt:

I. 0,4467 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 150° C.:
0,0141 Grm. Wasser ab = 3,15% H_2O.

II. 0,1728 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 150° C.:
0,0070 Grm. Wasser ab = 4,03% H_2O,

während die Berechnung auf die eine oder andere Formel nachfolgende Zahlen verlangt:

$$\left(C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba + H_2O.$$

H_2O = 3,25%.
Ba = 24,73 „

$$\left(C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba + 3\,H_2O.$$

H_2O = 9,16%.
Ba = 23,25 „

Die Baryumbestimmungen ergaben diese Resultate:

I. 0,1113 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit reiner Schwefelsäure 0,0452 Grm. SO_4Ba = 23,81% Ba.

II. 0,5616 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit reiner Schwefelsäure 0,2211 Grm. SO_4Ba = 23,14% Ba.

Löst man die warzenförmigen Krystalle von Neuem in heissem Wasser, so scheidet sich beim Eindampfen dieser Lösungen wiederum zuerst eine geringe Menge von den hautähnlichen Krusten (schwerlösliches Salz) ab. Allein eine vollständige Trennung auf diese Weise dürfte wohl kaum zu erreichen sein. Um diese zu erzielen, musste mit dem fractionirten Krystallisiren zugleich ein partielles Auflösen der, aus den Mutterlaugen nach dem Eindampfen zur Trockne gebliebenen, Rückstände mit wenig kaltem Wasser combinirt werden; und so gelang es mir denn aus den in der Wärme erzeugten Sulfonsäure-Gemischen nicht unbeträchtliche Mengen von leichtlöslichem Salz zu erhalten: Dieses Baryumsalz der β-Sulfonsäure wurde nochmals zur Trockne eingedampft, in kaltem Wasser aufgenommen und von dem jetzt noch ungelösten Baryumsalz abfiltrirt. Diese erhaltene krystallinische Masse konnte man wohl als Salz der γ-Sulfonsäure annehmen. Eine Löslichkeitsbestimmung der so getrennten beiden Salze wurde nach folgender Methode ausgeführt:

Die zu vergleichenden Substanzen werden in zwei ziemlich gleich grossen Reagensgläsern in heissem Wasser gelöst und diese in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt. Ist die Temperatur der Lösungen und des Wassers gleich, so filtrirt man die erforderlichen Mengen durch trockene Faltenfilter in gewogene Tiegel mit Deckel und wägt. Nachdem die Flüssigkeiten auf dem Wasserbade verdampft und die Rückstände bei 110° C. im Trockenschrank getrocknet sind, wägt man wiederum. Bei Befolgung dieser Ausführung gelangte ich zu nachstehenden Resultaten:

Temperatur 16° C.

Schwerlösliches Salz.	Leichtlösliches Salz.
Flüssigkeit + gel. Subst.:	
5,9843 Grm.	7,5622 Grm.
Rückstand: 0,0584	Rückstand: 0,6271
0,97%	8,29%

Aus dem Baryumsalz der β-Sulfonsäure stellte ich durch vorsichtiges Ausfällen des Baryum's und durch Sättigung der Säurelösung mit reinem kohlensaurem Kalium resp. Natrium das isopropylsulfonsaure Kalium- und Natriumsalz dar.

Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; es wird beim Erkalten seiner heissgesättigten Lösung als eine Krystallmasse erhalten, die aus flachen, kleinen Nadeln besteht. Das Natriumsalz ist dagegen leichter in kaltem Wasser löslich; seine gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der nach dem Trocknen eine lockere Masse bildet. Beide Salze sind in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich; ihre Krystallwasserbestimmungen müssen noch vorbehalten bleiben.

Die freie β-Sulfonsäure, welche aus der wässrigen Lösung nach langer Zeit in nur undeutlichen Krystallen

erhalten werden konnte, ist in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Fügt man zu der wässrigen Lösung Aether und Alkohol hinzu, so scheiden sich kleine Nadeln aus, welche aber sehr unbeständig sind. Die mit den abgepressten Krystallen gemachten Schmelzpunktsbestimmungen ergaben Zahlen, welche zwischen 100—180° C. lagen. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass hier eine wasserhaltige Säure vorliegt, die einen solchen wechselnden Schmelzpunkt bei verschieden langem Trocknen ergiebt.

Das β-Sulfonchlorid $C_6H_4\overset{C_3H_7}{\underset{SO_2Cl}{}}$ wird mit Leichtigkeit erhalten, wenn man ein Molekül des isopropylsulfonsauren Baryum's, welches mit Vorsicht bei 110° C. getrocknet ist, mit einem Molekül Phosphorpentachlorid in einer offenen Schale zusammenreibt und einige Zeit an der Luft stehen lässt. Die Masse erwärmt sich, nimmt während der Reaction eine taigartige Consistenz an und färbt sich dunkelbraun. Nachdem das Entweichen von Salzsäuregas und Phosphoroxychlorid nicht mehr stattfindet, ist die Einwirkung beendet. Man nimmt jetzt die halbflüssige Masse in gleichen Theilen Aether und Wasser auf, damit das gebildete Sulfonchlorid vom Aether gelöst und dem schädlichen Einfluss des Wassers entzogen wird. Die ätherische Lösung des Sulfonchlorid's wurde solange mit frischem Wasser durchgeschüttelt, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt, die beiden Flüssigkeiten mittelst Scheidetrichters getrennt und die ätherische Lösung zum langsamen Verdunsten hingestellt.

Es scheidet sich ein ölartiger, braungefärbter Körper ab, der von angenehmem Fruchtäthergeruch ist. Durch häufiges Lösen in Aether oder Alkohol und wiederholtes Eindampfen dieser Lösungen, glaubte ich das Sulfonchlorid zur Krystallisation bringen zu können; allein vergebens, denn beim Abdunsten der Lösung bleibt die

Verbindung immer als braungefärbtes Oel zurück. Dieses wurde vierzehn Tage über Schwefelsäure getrocknet und sodann einer Destillation unterworfen. Hierbei färbt sich der Inhalt des Kolben's vollends schwarz und unter starkem Aufbrausen scheint sich das Sulfonchlorid zu zersetzen. Da das Sulfonchlorid also schwer rein in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten ist, führte ich dasselbe in das Amid über, indem in die ätherische Lösung des Sulfonchlorid's trockenes Ammoniakgas eingeleitet wurde. Die Flüssigkeit trübt sich dabei sofort und nach kurzer Zeit ist die Abscheidung einer festen Masse erfolgt, welche sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Sulfamid und Chlorammonium ergab. Um eine grösstmögliche Ausbeute an Sulfamid zu erhalten, nahm ich den Rückstand einige Male in wasserfreiem Aether auf. Bei langsamem Abdunsten des Aether's scheiden sich Nadeln aus, welche durch Anhaften von Oeltheilchen gefärbt erscheinen, und es gelingt nicht trotz mehrfachem Umkrystallisiren mittelst Aether die Verunreinigungen zu entfernen. Darauf löste ich die Verbindung in heissem Wasser und schon beim Filtriren der heissen Lösung scheiden sich kleine, schön ausgebildete, farblose Nadeln ab, welche der Concentration gemäss oft büschelförmig oder federartig an einander gruppirt sind. Ist die Lösung zu stark eingeengt und erfolgt das Erkalten zu rasch, so tritt eine milchige Trübung ein und das Sulfamid wird in undeutlichen Krystallen oder als Oel abgeschieden; es gelingt dann nicht durch mehrmaliges Lösen den Körper in schönen Nadeln wieder zu erhalten.

Stickstoffbestimmung als Platinsalmiak.

Für $C_9H_{11}SO_2NH_2$

berechnet: 7,03% N,

gefunden: 6,34% N.

0,3220 Grm. Substanz lieferten nämlich:
0,3249 „ $PtCl_6NH_4$
0,0204 „ N.

Das Sulfamid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in heissem erst bei längerem Kochen, dagegen in Aether oder Alkohol sehr leicht löslich. Es sublimirt ohne Zersetzung in kleinen Nadeln, welche durch verschiedene Gruppirung bald büschelförmig oder federartig erscheinen: Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 127° C. — Von allen bis jetzt bekannten Isomeren ist es daher schon durch seinen Schmelzpunkt wesentlich unterschieden.

Das Amid der Mesitylensulfonsäure krystallisirt aus Wasser in langen haarfeinen Nadeln und schmilzt zwischen 141—142° C.

Das Amid der Pseudocumolsulfonsäure wurde aus Wasser in Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 175—176° C. liegt.

Das Amid der Sulfonsäure des Normalpropylbenzol's schmilzt bei 110° C. und das Amid der *α*-Sulfonsäure des Isopropylbenzol's zeigt den Schmelzpunkt 107—108° C.[1])

Eine von Spica in der Gazzetta Chimica Italiana, IX. 1879, pag. 8 angegebene Schmelzpunktbestimmung, die nach Allem auf das von mir beschriebene Amid der *β*-Sulfonsäure zurückgeführt werden muss, die aber bis jetzt nicht in die deutsche Literatur übergegangen ist, liess den Schmelzpunkt zu 95,5—96° C. finden: Offenbar kann dieselbe nur mit einem höchst unreinen Präparat ausgeführt sein. Das Isocumol-*β*-sulfamid schmilzt bei 127° C. (uncorr.).

[1]) Diese Zahlen sind Beilstein's Handbuch der org. Chem. II, 866 entnommen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das cumolsulfonsaure Baryum in der Wärme.

Nach mehrfachen im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen erhält man aus den Sulfonchloriden unter Abscheidung der SO_2-Gruppe die gechlorten Kohlenwasserstoffe in vielen Fällen am einfachsten dadurch, dass man die sulfonsauren Salze mit einem grösseren Ueberschluss von Phosphorpentachlorid zusammen mischt und auf höhere Temperatur erhitzt (vgl. Claus & Zimmermann: Berl. Ber. 14, 1483 und Claus & Oehler: Berl. Ber. 15, 312). Es scheint sich dabei die SO_2-Gruppe aus dem Sulfonchlorid durch secundäre Einwirkung eines zweiten Moleküls Phosphorpentachlorid theils in der Form von $SOCl_2$, theils in der Form von SO_2Cl_2 abzuspalten.

Bei meinen ersten Versuchen verwandte ich, um sicher festzustellen, dass zum Austritt der SO_2-Gruppe in der That ein zweites Molekül Phosphorpentachlorid absolut nothwendig ist, auf 1 Mol. des isocumolsulfonsauren Salzes nur ein Mol. Phosphorpentachlorid; die beiden Körper wurden in einer Schaale zusammen gerieben, das Gemisch sodann in einen Kolben gebracht und diese der Temperatur des Wasserbades 12 Stunden ausgesetzt.

Die gleichen Gewichtsmengen behandelte ich im eingeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 100° C. 12 Stunden. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich etwas Druck, der Inhalt war dunkel gefärbt und Phosporoxychlorid hatte sich gebildet. Die Massen wurden in Aether

und Wasser mit grosser Vorsicht aufgenommen, mittelst Scheidetrichter getrennt und der Aether abdestillirt. Der ölige Rückstand wurde mit Wasserdämpfen destillirt, damit das Cumolchlorid, falls sich solches gebildet hatte, mit Wasserdämpfen übergehe. Dies war jedoch nicht der Fall, denn bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen hat sich, trotz der Einwirkung in der Wärme, das Sulfonchlorid gebildet, welches natürlich durch das heisse Wasser wieder zerfallen war. Darauf verwandte ich auf 1 Mol. des Salzes 2 Mol. Phosphorpentachlorid an und steigerte die Temperatur im Oelbad auf 150° C.

Für einen weiteren Versuch wurde ein Gemisch von den gleichen Gewichtsmengen in ein Rohr eingeschlossen und dieses im Schiessofen 12 Stunden auf 150° C. erhitzt. Als ich die Röhre öffnete, war der Druck so stark, dass der Inhalt derselben bis auf sehr wenig herausgeschleudert wurde; für die Folge sah ich daher natürlich von dieser Methode ab. Das Reactionsprodukt, welches durch Erhitzen auf 150° C. im Oelbad unter Anwendung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid erhalten war, nahm ich nicht mit Aether und Wasser auf, sondern mit Chloroform und Wasser, weil die Trennungsschichten zwischen diesen beiden Flüssigkeiten deutlicher zu erkennen sind, wie die Schichten von Wasser und Aether. Das Zugeben von Wasser muss langsam und mit grosser Vorsicht geschehen, weil sonst durch die heftige Reaction zwischen Wasser und Phosphoroxychlorid leicht der Inhalt aus dem Kolben herausgeworfen wird. Ebenfalls ist eine Abkühlung des Gefässes zu empfehlen, da sonst das Chloroform in grossen Mengen verdampft und gebildetes Chlorid mit sich fortführt. Darauf wurden der Inhalt des Kolbens in einen Scheidetrichter gebracht, stark durchgeschüttelt und nach dem Trennen die dunkelbraun gefärbte Chloroformlösung so oft mit frischem Wasser von neuem durchgeschüttelt, bis die wässrige Lösung nicht mehr sauer reagirte. Nach-

dem die beiden Schichten mittelst Scheidetrichter getrennt waren, wurde das Chloroform abdestillirt und der Rückstand, welcher eine ölige, braungefärbte dicke Flüssigkeit bildete, mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es ging ein gelblich gefärbtes Oel über, welches mit etwas Chloroform gemischt war, während das stark salzsaure wässrige Destillat deutlich den Geruch von Schwefelwasserstoff erkennen liess. Das erhaltene Oel wurde so oft von Neuem mit Wasserdämpfen überdestillirt, bis es vollständig farblos überging; nach dem fünften Male war dies der Fall, wobei der Inhalt des Destillirkolbens immer hellgelber geworden war; sodann wurde das wasserhelle Oel vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem ich eine genügende Menge dargestellt hatte, versuchte ich dasselbe aus einem kleinen Kolben mit eingesenktem Thermometer in ein vorgelegtes U-Rohr zu destilliren, um das Chlorid vom Chloroform zu trennen, den Siedepunkt festzustellen und ein reines Produkt zu erhalten. Sobald aber die Temperatur etwas über 100° C. stieg, begann sich die Flüssigkeit unter Aufschäumen schwarz zu färben und es entwichen Ströme von Salzsäuregas. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Chlorid stand in keinem Verhältniss mit den angewandten Substanzen, denn aus 100 Grm. isocumolsulfonsaurem Baryum und 160 Grm. Phosphorpentachlorid erhielt ich kaum 2 Grm. unzersetzt destillirendes Chlorid. Und, wie die nähere Untersuchung bald lehrte, rührte das daher, das unter diesen Umständen der bei weitem grösste Theil des Sulfonchlorid's bei dem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid unverändert geblieben war! Als nämlich die im Destillirkolben rückständige wässrige Lösung näher untersucht wurde, konnte aus derselben fast die ganze Menge der in Reaction gebrachten Sulfonsäure wieder gewonnen werden. Das Sulfonchlorid wird offenbar durch

das anhaltende Kochen mit Wasser im Dampfstrom wieder in Sulfonsäure und Salzsäure zurückverwandelt.

Hierdurch war aber auch erwiesen, dass es nöthig ist, die Temperatur zu erhöhen, die Moleküle von Phosphorpentachlorid zu vermehren und die Dauer der Einwirkung zu verlängern. Ich wandte daher auf 1 Mol. Salz drei Mol. Phosphorpentachlorid an, erhöhte die Temperatur im Oelbad auf 180° C. und erhitzte zwei Tage lang. Ferner traf ich noch folgende Einrichtung und Aenderung: Mit dem Kolben wurde ein aufrecht stehender Kühler verbunden, so dass das wegsublimirte Phosphorpentachlorid durch das flüssige Phosphoroxychlorid immer wieder in den Kolben zurückgewaschen wurde, wodurch von neuem eine Einwirkung stattfinden konnte. Dabei beobachtete ich, dass es für den günstigen Verlauf der Reaction durchaus nicht vortheilhaft ist, gleich die Temperatur von vorneherein auf 180° C. zu steigern, sondern dass die Wirkung eine bedeutende bessere ist, wenn man erst 2—3 Stunden auf 120° C. erhitzt, dann auf 150° C. einige Stunden und zum Schluss nur die Temperatur auf 180° C. kommen lässt. Es zeigt das, dass es nöthig ist erst die Säure in das Sulfonchlorid überzuführen und nach dessen vollständiger Bildung erst auf dieses die weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid folgen zu lassen. Nachdem das Produkt auf die gleiche Weise wie oben beschrieben mit Chloroform und Wasser aufgenommen war, wurde der aus der Chloroformlösung gebliebene Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei wurde eine bedeutend grössere Ausbeute an mit Wasserdämpfen destillirbarem Oel und dieses offenbar auch in reinerem Zustand erhalten. Allein die Versuche, das durch wiederholtes Uebertreiben mit Wasserdämpfen bis zu einem gewissen Grad gereinigte Produkt für sich zu destilliren, führten zu dem Ergebniss, dass es sich doch auch wieder unter Aufschäumen zersetzte und

Salzsäuregas in Menge entwickelte. Da offenbar diese ununterbrochen wieder auftretende Zersetzung dadurch bedingt ist, dass unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen chlorirte Produkte entstanden sind, welche das Chlor in der Seitenkette (Isopropyl) enthalten, von denen immer ein Theil unzersetzt mit überdestillirt, während bei jedesmaliger Destillation nur ein Theil unter Salzsäurebildung zersetzt wird, verfuhr ich bei späteren Versuchen auf Anrathen des Herrn Prof. Dr. Claus — um diese lästigen Nebenprodukte auf einmal zu entfernen — so: Nach mehrmaligem Destilliren mit Wasserdämpfen fügte ich der Flüssigkeit im Destillirkolben eine beträchtliche Menge von Natron oder Kalihydrat zu, wiederholte nun die Destillation mit dieser stark alkalischen Flüssigkeit mehrere Male und erhielt auf diese Weise ein wasserklares Oel. Dasselbe wurde über Chlorcalcium einige Tage aufbewahrt und sodann der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg auf 60° C., wobei fast nur Chloroform überdestillirte, und stieg sodann langsam auf 200° C.; bei dieser Temperatur bräunte sich zwar der Inhalt des Destillirkolbens, aber das Destillat war nun wasserhell und es konnte eine ziemliche Menge zwischen 200—240° C. gesammelt werden. Am folgenden Tage war der Rückstand in dem Kolben festgeworden und ebenfalls das Destillat, welches über 240° C. überdestillirt war. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man schön ausgebildete farblose Nadeln, welche über 200° C. schmelzen und in derselben Form sublimiren. Ich will nicht versäumen, an dieser Stelle anzuführen, dass ich aus $1^1/_2$ Klg. cumolsulfonsaurem Baryum bei beschriebener Behandlung mit Phosphorpentachlorid nur 10 Grm. wirklich reines Cumolchlorid erhalten habe. Da kein constanter Siedepunkt zu erzielen war, wurden die in vorwiegenden Mengen auftretenden Fractionen zu den später noch anzuführenden Analysen verwendet und als Präparate in

zugeschmolzenen Röhren von folgenden Siedepunkten abgegeben.

I.	Siedepunkt	200—210° C.
II.	„	220—230° C.
III.	„	230—240° C.

Schliesslich bei meinen letzten Versuchen, in welchen grössere Mengen zur Anwendung kamen, bin ich dazu geführt worden, nachdem das Phosphoroxychlorid zum grössten Theil abdestillirt ist, nicht die Masse mit Chloroform oder Aether zu behandeln, sondern mit Wasser. Der Grund hierfür ist, dass trotz der guten Abkühlung des Gefässes durch die Wärme, welche durch die rasche Zersetzung des Wassers mit dem noch vorhandenen Phosphoroxychlorid erzeugt wird, das Chloroform oder der Aether zum Verdunsten kommt unh immer Chlorid mit sich fortreisst. Auch später bei der Destillation mit Wasserdämpfen ist das mit übergehende Chloroform oder der Aether nur hinderlich.

Auch finde Folgendes hier noch Platz: Nachdem ich verschiedene Male das Cumolchlorid mit Wasserdämpfen in alkalischer Lösung überdestillirt hatte, blieb in dem Destillirkolben eine braune feste Masse zurück, welche sich in Aether und Alkohol löst.

Verdunstet man die ätherische Lösung, so bleibt ein hellgelber, harzähnlicher Körper zurück. Die alkoholische Lösung in viel Wasser getröpfelt, welches mit etwas Salzsäure versetzt ist, lässt einen gelben, flockigen Körper ausscheiden, welcher nach kurzer Zeit ebenfalls in ein braunes Harz umgewandelt wird.

Die Chlorbestimmungen, welche theils nach der Methode von Carius im zugeschmolzenen Rohr, theils durch Glühen mit Kalk ausgeführt wurden, ergaben für die verschiedenen Fractionen folgende Resultate:

I. Siedep. 220—225° C.

0,2149 Grm. Substanz lieferten
0,1885 „ ClAg.

Berechnet:	Gefunden:
22,97% Cl.	21,70% Cl.

II. Siedep. 225° C.

0,2061 Grm. Substanz lieferten
8,1919 „ ClAg.

Gefunden:
22,99% Cl.

III. Siedep. 230° C.

0,1213 Grm. Substanz lieferten
0,1813 „ ClAg.

Gefunden:
37,04% Cl.

Bei den Verbrennungen mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom ergaben sich folgende Zahlen:

I. Siedep. 220—225° C.

0,1828 Grm. Substanz lieferten
0,4207 „ CO_2,
0,1111 „ H_2O,
62,74% C und 6,73% H.

II. Siedep. 220—225° C.

0,2406 Grm. Substanz lieferten
0,5504 „ CO_2,
0,1505 „ H_2O,
62,28% C und 6,94% H.

III. Siedep. 225° C.

0,2375 Grm. Substanz lieferten
0,5369 „ CO_2,
0,1446 „ H_2O,
61,81% C und 6,79% H.

IV. Siedep. 230° C.

0,3459 Grm. Substanz lieferten
0,7517 „ CO_2,
0,1890 „ H_2O,
59,26% C und 6,07% H.

Eine Dampfdichtebestimmung, ausgeführt nach der Methode von Victor Meyer hatte folgendes Ergebniss:

0,1755 Substanz = S
23,3^{cbc} Volumen = V
20° Temperatur = t
746,4^{mm} Barometer = B
17,4 = w Ausdehnung des Wasserdampfes bei t-Graden.

$$D = \frac{S(1+0{,}003665 \cdot t)}{(B-w)\,V}\ 587780$$

$$D = \frac{0{,}1755 \cdot 1{,}073300 \cdot 587780}{729 \cdot 23{,}3}$$

$$D = 6{,}8.$$

Es geht aus diesen Angaben hervor, dass die gewünschte Darstellung des einfach gechlorten Cumol's nur in ganz untergeordneter Weise erreicht ist: Dass aller-

dings bei Anwendung von drei Molekülen Phosphorpentachlorid und allmälig gesteigerter Temperatur auf 180° C. der Austritt der SO_2-Gruppe aus dem Sulfonchlorid erzielt wird, dass dieses aber nur unter den Bedingungen vor sich geht, unter denen gleichzeitig ein weiteres Chloriren des gechlorten Kohlenwasserstoffes stattfindet. Das letztere ist übrigens für die Einwirkung von PCl_5 in, über den Siedepunkt gesteigerten, Temperaturen nicht nur in diesem Fall nachgewiesen, sondern es sind gerade in neuester Zeit im hiesigen Laboratorium eine ganze Reihe von Thatsachen festgestellt worden, nach denen überhaupt Phosphorpentachlorid gar nicht so schwer die Einführung von Chlor für Wasserstoff bewirkt. Und die Erklärung liegt offenbar darin, dass über 150° C. Phosphorpentachlorid zu $PCl_3 + ClCl$ dissocirt und nun natürlich das freigewordene Chlor die gedachte Reaktion ausführt. Die erhaltene bei 220° C. siedende Fraktion ist entschieden ein Gemenge von viel Cumoldichlorid mit wenig Monochlorid. Die bei 230° C. siedende Fraktion repräsentirt nach der Dampfdichtebestimmung ein fast reines Dichlorid und die festen krystallinischen Substanzen sind Trichlorid resp. ein Gemenge desselben mit Tetrachlorid. Dass das letztere in der That der Fall ist, wird durch Versuche von Herrn Musculus nachgewiesen, welcher bei direkter Einwirkung von Chlor auf Cumol, die den gleichen Schmelzpunkt 210—212° C. zeigenden Krystalle erhalten und näher untersucht hat.

Zusammenstellung der Analysen.

Theorie.	Gefunden:	
Monochlorcumol:	C = 62,74%	Siedep. 220—225° C.
C = 69,90%	H = 6,73 „	
H = 7,12 „	Cl = 22,70 „	
Cl = 22,97 „	C = 62,38 „	
	H = 6,94 „	
	Cl =	
	C = 61,81%	Siedep. 225° C.
Dichlorcumol:	H = 6,79 „	
C = 57,14%	Cl = 22,39 „	
H = 5,29 „	C = 59,26 „	Siedep. 230° C.
Cl = 37,56 „	H = 6,07 „	
	Cl = 37,04 „	
Dampfdichte für Monochlorcumol 5,3; für Dichlorcumol 6,6.	Dampfdichte 6,8 (Siedep. 230° C.)	

Oxydation der Cumol-β-Sulfonsäure.

Nach den Angaben Spica's[1]) über die Resultate, welche er bei der eingehenden Untersuchung der, das leichtlösliche Barytsalz bildenden, Cumolsulfonsäure erhalten hat, musste man diese Säure als die Isopropyl- und die Sulfon-Gruppe in der Orthostellung enthaltend, ansprechen und so ist in der That von Spica auch geschehen. — Allein gerade gegen die, für diese Auffassung massgebenden, Reactionen: — Oxydation des Sulfamid's mittelst übermangansauren Kali's zu Orthosulfaminbenzoësäure und Ueberführung derselben mittelst der Kalischmelze in Salicylsäure — dürften sich nach den Erfahrungen, welche man bei den Oxydationsvorgängen analoger Verbindungen gemacht hat, Bedenken erheben. Einmal nämlich haben die Untersuchungen von Richard Meyer[2]) gezeigt, dass bei der oxydirenden Einwirkung von übermangansaurem Kali auf, die Propylgruppe als Seitenkette enthaltende, Benzolsulfonsäuren, diese Seitenkette nicht zu Carboxyl, sondern zu Oxyisopropyl oxydirt wird, und andererseits haben die Versuche von Remsen[3]) und von Hall und Remsen[4]) gelehrt, dass die Oxydation von solchen alkylirten Benzolsulfonsäuren, in welchen die Seitenkette zur Sulfongruppe in der Orthostellung steht, nicht zu Orthosulfobenzoësäuren, resp. dass die Amide derselben nicht zu Ortho-

[1]) Berl. Ber. XII. 2368.
[2]) Berl. Ber. XII. 2239. XIV. 1135 und 2391.
[3]) Lieb. Ann. 178, 275.
[4]) Berl. Ber. X. 1090.

sulfaminbenzoësäuren oxydirt werden können. — Um diese Zweifel zu lösen, veranlasste mich Herr Professor Claus, die Oxydationsversuche der Cumol-β-sulfonsäure nach verschiedenen Richtungen zu verfolgen: Und wenn ich dieselben auch nicht als abgeschlossen bezeichnen kann, so dürften die von mir bereits erhaltenen Resultate doch interessant genug sein, um ihrer kurzen Beschreibung hier einen Platz zu gönnen: Ihre Fortsetzung und Ausdehnung auf die Paracumolsulfonsäure wird vorbehalten.

20 Grm. des β-sulfonsauren Barytsalzes wurden in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Chromsäure versetzt. Die Lösung nahm eine röthliche Färbung an, welche beim längeren Kochen in die grüne Farbe überging. Nachdem das Erhitzen zwei bis drei Tage am Rückflusskühler fortgesetzt war, behandelte ich die Flüssigkeit mit Alkohol, um die nicht verbrauchte Chromsäure in Chromoxyd überzuführen. Darauf wurde das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und auf dem Wasserbad eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich ein braungefärbtes Oel ab, welches trotz der verschiedensten Versuche, es durch Auflösen in heissem Wasser oder Alkohol zu reinigen und in den festen Zustand überzuführen, immer wieder in derselben Form erhalten wurde: In Aether ist es fast unlöslich. Ich stellte daher andere Oxydationsversuche mit verdünnter Salpetersäure an und zwar auf zwei verschiedene Weisen. Nachdem aus dem Barytsalz das Baryum vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt war, behandelte ich die eine Portion mit verdünnter Salpetersäure drei bis vier Tage am Rückflusskühler, während eine zweite in ein Rohr eingeschlossen etwa zehn Stunden auf 120° C. im Schiessofen erhitzt wurde. Die Flüssigkeit färbt sich, nachdem sie einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt ist, nach und nach gelblich und beginnt

im Kolben sehr heftig zu stossen: Durch Hineinbringen von einer Platinspirale und kleinen Glasstücken wird dies verhütet und die Reaktion verläuft dann ziemlich ruhig. Um einen Beweis zu haben, dass in der That eine Einwirkung stattgefunden hatte, brachte ich an das Kühlrohr eine gebogene Glasröhre an, durch welche die sich entwickelnden Gase in Barytwasser geleitet wurden: Sofort trat Trübung ein und nach kurzer Zeit war ein dicker Niederschlag von kohlensaurem Baryt abgeschieden.

Bei dem Versuch im zugeschmolzenen Rohr zeigte sich, als dasselbe nach dem Erkalten geöffnet wurde, ein bedeutender Druck und ein fortwährendes Aufsteigen von Glasblasen. Die Flüssigkeiten aus beiden Versuchen wurden je für sich auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der gelbe Rückstand mit viel Aether extrahirt. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der filtrirten ätherischen Lösung kleine Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zu 80° C. bestimmt wurde, welche aber an der Luft schnell Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen; sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether schwer löslich. Nachdem diese Säure einige Male aus Alkohol umkrystallisirt war, wurde ihre wässrige Lösung mit reinem kohlensaurem Baryt neutralisirt. Schon während des Eindampfens der filtrirten neutralen Lösung scheiden sich an der Oberfläche kleine, gelbe Blättchen ab und beim Erkalten fällt noch mehr des Salzes in undeutlichen Krystallen aus. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier wurde die Verbindung einige Tage über Schwefelsäure gebracht und zuletzt im Trockenschrank zwei Tage auf 110° C. erwärmt.

Eine Baryumbestimmung der so entwässerten Substanz führte zu folgenden Zahlen:

0,2568 Grm. Substanz lieferten 0,1769 Grm. SO_4Ba oder 0,104 Grm. Ba = 40,5% Ba.

Das stimmt genau auf das neutrale Barytsalz von Sulfobenzoësäure, denn dieses verlangt für die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}>Ba:$$

40,45% Ba.

Das Bleisalz krystallisirt in kleinen, gelben, körnigen Krystallen.

Bei den folgenden Versuchen wandte ich die freie Isopropylsulfonsäure an. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt diese Säure, wie schon oben erwähnt, in kleinen Nadeln, welche an der Luft nicht sehr beständig sind. Die in Wasser gelöste Säure wurde mit einem Ueberschuss von Chromsäure und Schwefelsäure zwei bis drei Tage am Rückflusskühler erhitzt. Die Schwefelsäure hatte den Zweck, das gebildete Chromoxyd sofort zu binden. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein öliger Körper aus, welcher in Aether schwer löslich, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Dieselben Mengenverhältnisse in ein Rohr eingeschlossen ergaben dasselbe Resultat.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dass durch Oxydation mit Chromsäure oder mit verdünnter Salpetersäure ein und dieselbe Säure entsteht. Indess beim Behandeln mit Chromsäure scheidet sich die Sulfonbenzoësäure als Oel ab, welches erst nach langer Zeit und nur zum Theil in den festen Zustand übergeht, während die verdünnte Salpetersäure sogleich eine schön krystallisirte Säure erzeugt. Die Concentration der angewandten Salpetersäure ist dadurch definirt, dass Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wird.

Die angeführte Baryumbestimmung des Barytsalzes, sowie der Schmelzpunkt der freien Säure lassen mit Sicherheit erkennen, dass es sich hier nur um Metasulfobenzoësäure handeln kann. Allein die Mengen dieser

Säure, welche sich bei der Oxydation unserer als Cumol-β-sulfonsäure bezeichneten Säure bilden, sind so geringe, — und das ist auch der Grund, weshalb ich die Sulfobenzoësäure nicht eingehender untersuchen konnte — dass mir ein Zweifel gerechtfertigt erscheinen muss daran, dass die β-Sulfonsäure wirklich eine einheitliche Verbindung repräsentirt und nicht vielmehr ein Gemenge von 2 Sulfonsäuren — Ortho- und Meta-Cumolsulfonsäure — ist. Herr Professor Claus hat daher in diesem Sinne die Untersuchung der beim Sulfoniren des Cumol's in der Wärme entstehenden Sulfonsäure, welche das leichtlösliche Barytsalz bildet, von Neuem mit grossen Mengen aufnehmen lassen und diesen Studien muss die definitive Entscheidung der oben aufgeworfenen Frage überlassen bleiben: Nur das Eine darf ich nicht unerwähnt lassen, dass ich unter bestimmten Umständen bei der Oxydation mit Salpetersäure in nicht zu übersehenden Mengen eine zweite Säure als Oxydationsprodukt isoliren konnte, welche aus Wasser in grossen gelbgefärbten Tafeln krystallisirt, welche bei 124° C. schmelzen: Dieselbe ist Schwefel-frei aber Stickstoff-haltig. Auch ihre Untersuchung lässt Herr Professor Claus fortsetzen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Freiburger Universitäts-Laboratorium ausgeführt, und es ist mir eine besondere Freude, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir stets mit Rath und That bei meiner Arbeit gewährte Unterstützung hier meinen innigsten Dank aussprechen zu können.

Freiburg, im März 1882.